

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年3月27日 (27.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/026051 A1

(51) 国際特許分類: H01M 8/02, 8/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/09144

(22) 国際出願日: 2002年9月9日 (09.09.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-275259 2001年9月11日 (11.09.2001) JP  
特願2001-298030 2001年9月27日 (27.09.2001) JP  
特願2001-303239 2001年9月28日 (28.09.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).

野村 茂樹 (NOMURA, Shigeki) [JP/JP]; 〒300-4292 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 中村 雅則 (NAKAMURA, Masanori) [JP/JP]; 〒300-4292 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 杉本 俊哉 (SUGI-MOTO, Toshiya) [JP/JP]; 〒300-4292 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 河俣 健二 (KAWABI, Kenji); 〒170-0013 東京都豊島区東池袋三丁目9番7号 東池袋織本ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

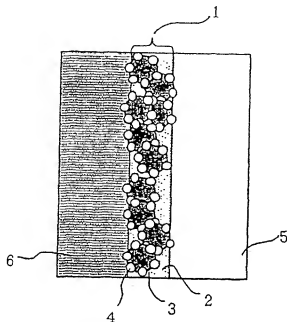
(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西川 理 (NISHIKAWA, Osamu) [JP/JP]; 〒300-4292 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY, ITS MANUFACTURING METHOD, AND SOLID POLYMER FUEL CELL USING THE SAME

(54) 発明の名称: 膜-電極接合体、その製造方法及びそれを用いた固体高分子形燃料電池



(57) Abstract: A membrane-electrode assembly in which gas-diffusion electrodes are joined to both sides of a proton-conductive membrane and which has high heat resistance and high chemical resistance and functions stably even at high temperature, characterized in that a membrane-electrode assembly portion in which gas-diffusion electrodes are joined to a proton-conductive membrane contains a three-dimensional crosslinking structure composed of metal-oxygen bond formed by a sol-gel reaction; the membrane-electrode assembly characterized in that the gas-diffusion electrode carries a noble metal catalyst on its surface in advance; or the membrane assembly characterized in that the membrane-electrode assembly portion contains, in addition to the three-dimensional crosslinking structure, carbon powder carrying a noble metal catalyst; their manufacturing methods; and a solid polymer fuel cell adapted to operate at high temperature by adopting this or a direct methanol fuel cell are disclosed.



---

(57) 要約:

プロトン伝導性膜の両面にガス拡散電極を接合してなる膜－電極接合体であつて、プロトン伝導性膜とガス拡散電極を接合する膜－電極接合部は、s o l－g e l 反応により形成された金属－酸素結合からなる 3 次元架橋構造体を含有することを特徴とする、耐熱性・耐薬品性が高くしかも高温でも安定的に機能する膜－電極接合体、さらには、前記ガス拡散電極は、その表面上に貴金属触媒が予め担持されていることを特徴とする上記の膜－電極接合体、あるいは前記膜－電極接合部は、3 次元架橋構造体以外に、さらに、貴金属触媒を担持した炭素微粒子を含有することを特徴とする上記の膜－電極接合体、それらの製造方法、及びこれを用いることで高温動作に対応し得るようにした固体高分子形燃料電池あるいは直接メタノール型燃料電池が提供される。

## 明細書

膜－電極接合体、その製造方法及びそれを用いた固体高分子形燃料電池

## 技術分野

本発明は、固体高分子形電池におけるプロトン伝導性膜とガス拡散電極との接合体（以下、単に「膜－電極接合体」と略称する場合がある）、その製造方法及びそれを用いた固体高分子形燃料電池に関し、更に詳しくは、耐熱性・耐薬品性が高く、しかも高温でも安定的に機能する膜－電極接合体、その製造方法及びこれを用いることで高温動作、あるいは直接燃料（たとえばメタノールなど）供給に対応しうる固体高分子形燃料電池に関する。

## 背景技術

現在、地球規模で環境問題、エネルギー問題が大きな課題となっているが、その解決に貢献しうる次世代の有力な発電装置として、燃料電池が注目されている。それは、燃料電池が、化石燃料を用いた火力発電などと比べ、極めて高い発電効率をもち、大気汚染物質を排出せず環境性に優れているためである。

燃料電池は、それを構成する電解質の種類により、リン酸形、熔融炭酸塩形、固体酸化物形、固体高分子形などに分類されるが、中でも固体高分子形燃料電池（以下、PEFCと略する場合がある）は、他の方式に比べて、装置が小型かつ高出力であるため、小規模オンサイト型発電用、車両パワーソースなどの移動用、または携帯機器用の燃料電池などとして、次世代の主力を担うシステムと位置付けられている。

PEFCの基本構造は、プロトン（水素イオン）伝導膜の両側に、触媒（代表的には白金）が担持された電極を配置した構造（いわゆる、膜－電極接合体）であり、更にその両外側に燃料を供給するための構造を有する一対のセパレーターが配置されている。これを単位セルとして、隣り合う複数セルを相互に連結することで、所望の電力を取り出せるよう構成される。

このような接合体の片側（一般的にアノードあるいは燃料極と呼ばれる）から、燃料として例えば水素を供給すると、燃料極側では、触媒により $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ の反応が起こり、プロトンと電子が生じる。

ここで、プロトンは、電極に接触しているプロトン伝導性膜を通して反対極（一般的にカソードあるいは酸素極と呼ばれる）側に供給される。また、電子は、燃料極側の電極で集電され、電気として使用された後、酸素極側に供給される。一方、酸素極側では、供給された酸素、プロトン伝導膜を通過してきたプロトン、電気として使用された電子を受け取り、触媒により $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ の反応が起こる。

このように、燃料電池の作動による化学反応は、プロトン伝導性膜と触媒担持電極の界面部分でおこるため、膜、電極、及び触媒の界面構造が発電効率等、性能面に大きく影響する。

膜、触媒及び電極の接合体は、一般に膜－電極接合体（以下、MEAと略称する場合がある）と呼ばれ、燃料電池の主要な技術開発分野の一つとなっている。

MEAにおいては、膜、触媒、電極が適度な界面を持って混合されている必要がある。即ち、燃料極側を例として挙げれば、燃料である水素

等が触媒表面に接触でき、水素から発生したプロトンと電子が、それぞれ膜、電極に効率的に受け渡される必要がある。

現在のところ、燃料電池用のプロトン伝導性膜として最も標準的に使用されているものは、熱可塑性を有するスルホン化フッ素系樹脂（代表例：DuPont社製、商品名「Nafion」）である。このような熱可塑性膜の場合、触媒を担持した電極を、熱プレスにより接合する方法が一般的である。

しかしながら、熱プレス法では、電極のガス拡散細孔が変形したり、閉塞し、燃料の供給能力が低下する問題があり、また、短時間といえども膜を強熱するために、膜を構成する樹脂の構造変化を引き起こし、膜のプロトン伝導性を低下させる恐れもある。

そこで、熱プレス法ではなく、スルホン化フッ素樹脂等からなる高分子電解質を適当な溶媒により溶解し、この混合物を用い、膜と電極を接合する方法が提案されている。

例えば、特開平11-339824号公報には、パーフルオロカーボン重合体からなるイオン交換樹脂を、炭化水素アルコール系、含フッ素炭化水素系、又はこれらの混合物からなる溶媒に溶解して得た混合物を用いる方法が開示されており、このような方法では、あらかじめプロトン伝導性樹脂、触媒、電極の適度な混合状態及び界面構造を生成することができる。

また、特開平11-40172号公報のように、高分子電解質溶液を塗布して界面を形成してから熱プレスする方法も提案されている。これは、触媒層上に溶媒に溶解させたプロトン伝導性ポリマーを塗布し、乾

燥してプロトン伝導性ポリマー層を形成させた後、固体高分子電解質膜と加熱加圧下に接合する方法である。

このような接着剤を用いる方法は、あらかじめプロトン伝導性樹脂、触媒、電極の適度な混合状態及び界面構造を生成できる点で優れているが、接着剤のバインダーとしてスルホン化フッ素樹脂を用いる場合には、耐熱性が不足するという問題がある。Nafion（登録商標）などのスルホン化フッ素樹脂は、スルホン基の凝集によりイオンチャネルが形成され、これがプロトン伝導性を発揮する。

ところが、スルホン化フッ素樹脂は、熱可塑性を有するが故に、特定の温度以上では塑性変形し、イオンチャネル構造が破壊されてしまう。例えば、Nafion（登録商標）のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、 $130^{\circ}\text{C}$ 程度とされており、この温度以上では短時間で、また $100\sim 130^{\circ}\text{C}$ でも徐々に塑性変形が起こり、イオン伝導性が低下する。このようなことから、Nafion（登録商標）の安定的な使用可能温度は、 $80^{\circ}\text{C}$ が限界とされている。

現状の固体高分子形燃料電池では、ほとんどの場合、電解質膜としてNafion（登録商標）等のスルホン化フッ素樹脂が用いられているために、運転温度は、室温から $80^{\circ}\text{C}$ 程度の比較的低い温度領域に制限されてしまう。

燃料電池は酸化反応を伴うため、作動中に熱が発生する。電解質膜としてNafionを用いた場合には、運転温度を $80^{\circ}\text{C}$ 以下に制御する必要があるため、温度を低下させるため、セパレータ部分に何らかの冷却装置（通常、水冷方式がとられる）が必要となり、固体高分子形燃料電池の小型化が可能という特性を活かすことができないという課題があ

る。また、燃料電池の作動自体は高温であるほど効率がよいが、作動温度は膜やMEAの耐熱性にあわせて80℃程度とされてしまうため、効率においても制限が生じる。

さらに、燃料である水素に、一酸化炭素などの不純物が含まれている場合には、触媒被毒が顕著に起こるため、水素を高純度にする必要があり、特に燃料を改質機を通して生成する場合には、改質機の大型化、あるいは精密化が必要であり、本来の小型装置としての利点が失われるだけでなく、コストも高くなってしまう。

ところで、装置の運転温度を100℃以上に高められれば、発電効率は向上し、それと共に排熱利用が可能となるために、より効率的にエネルギーを活用することができる。特に、運転温度を140℃まで上昇させることができれば、効率の向上、排熱利用だけではなく、触媒材料を選択できる幅が広がり、安価な燃料電池を実現することができる。

また、100℃以上になると、水を還流するにより効率的な冷却が達成できるため、冷却装置を含めた小型化が達成できる。更に、触媒被毒も高温にすると低減できることが知られており、高温での作動は有利となる場合が多い。

このような観点から、より高温に耐える膜の研究開発が推進されつつある。例えば、緒方らは、耐熱性の芳香族高分子化合物を用いて耐熱性膜を作製し、「Solid State Ionics 106 (1998) 219」に報告している。また、本出願人らは、先に特願2000-038727号、あるいは特願2002-134015号において、全く新しい着想に基づいた有機無機複合膜を作製することにより、高

温でも安定的にプロトン伝導性を示す膜材料を既に提案している。

しかしながら、このような耐熱性を有する膜が得られても、膜－電極接合体に、前述した特開平 1 1－3 3 9 8 2 4 号公報や、特開平 1 1－4 0 1 7 2 号公報のように、接合剤としてフッ素樹脂を用いると、膜－電極接合体に耐熱性がないため、結局、燃料電池としては高温運転が不可能ということになる。このような材料を用いた膜－電極接合体では高温作動時に接合体界面で樹脂が溶解したり、構造が変性したりする可能性があり、安定した燃料電池運転が不可能である。

一方、現状の燃料電池は、メタノールなどを改質器で処理して水素を抽出し、その水素を燃料として用いているが、近年、メタノールを直接燃料電池に導入する直接メタノール型燃料電池についても盛んに検討が行われている。直接メタノール型燃料電池の場合、膜には耐熱性だけでなく、同時に耐メタノール性も必要となる。

例えば、本出願人らが出願した特願 2 0 0 2－1 3 4 0 1 5 号は、直接メタノール型燃料電池にも使用可能であるが、ここでも膜－電極接合体を形成するために、フッ素系樹脂等の熱可塑性材料を接合時に用いると、耐熱性が問題となるだけでなく、極端な膨潤や溶解により、ガス拡散電極の細孔を閉塞したり、触媒が遊離したりする危険性が生じる。

また、フッ素系樹脂を触媒界面に存在させる場合は、触媒を回収する際にも特殊な処理が必要となり、この面からも非ハロゲン系樹脂材料の出現が望まれている。

本発明の目的は、前述した従来技術の問題点に鑑み、耐熱性・耐薬品性が高く、しかも高温でも安定的に機能する膜－電極接合体、その製造



方法、及びこれを用いることで高温動作に対応し得るようにした固体高分子形燃料電池、及び直接メタノール型燃料電池を提供することにある。

## 発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するために、種々の膜－電極接合方法について鋭意研究を重ねた結果、接合部に架橋構造を有する硬化性材料を導入することにより、高温でも構造変化などが起こらず、好適な界面構造を保持することができ、100℃以上の高温でも安定的な性能を発揮する膜－電極接合体が得られることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

すなわち、本発明の第1の発明によれば、プロトン伝導性膜の両面にガス拡散電極を接合してなる膜－電極接合体であって、プロトン伝導性膜とガス拡散電極を接合する膜－電極接合部は、sol-gel反応により形成された金属－酸素結合からなる3次元架橋構造体を含有することを特徴とする膜－電極接合体が提供される。

また、本発明の第2の発明によれば、前記ガス拡散電極は、その表面上に貴金属触媒が予め担持されていることを特徴とする第1の発明に記載の膜－電極接合体が提供される。

また、本発明の第3の発明によれば、前記膜－電極接合部は、3次元架橋構造体以外に、さらに、貴金属触媒を担持した炭素微粒子を含有することを特徴とする第1の発明に記載の膜－電極接合体が提供される。

また、本発明の第4の発明によれば、前記3次元架橋構造体は、プロトン伝導性付与材を含むことを特徴とする第1～3のいずれかの発明に

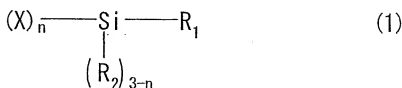
記載の膜－電極接合体が提供される。

また、本発明の第 5 の発明によれば、前記プロトン伝導性付与材は、無機酸であることを特徴とする第 4 の発明に記載の膜－電極接合体が提供される。

また、本発明の第 6 の発明によれば、前記無機酸は、ヘテロポリ酸であることを特徴とする第 5 の発明に記載の膜－電極接合体が提供される。

また、本発明の第 7 の発明によれば、前記ヘテロポリ酸は、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、又はリンモリブデン酸から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする第 6 の発明に記載の膜－電極接合体が提供される。

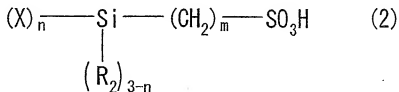
また、本発明の第 8 の発明によれば、前記プロトン伝導性付与材は、次の式 (1) で示される化合物を含むことを特徴とする第 4 の発明に記載の膜－電極接合体が提供される。



(式中、X は架橋に関与する－O－結合又は OH 基を表し、 $R_1$  は酸基を含む任意の有機基を表し、 $R_2$  は炭素数 4 以下のアルキル基を表し、 $n$  は 1 ～ 3 の整数であり、X の少なくとも一つは架橋に関与する－O－結合である。)

また、本発明の第 9 の発明によれば、式 (1) 中の  $R_1$  は、スルホン酸基又はホスホン酸基から選ばれるいずれかの酸基を含むことを特徴とする第 8 の発明に記載の膜－電極接合体が提供される。

また、本発明の第 10 の発明によれば、式 (1) の化合物は、次の式 (2) で示される構造体であることを特徴とする第 9 の発明に記載の膜-電極接合体が提供される。



(式中、X は架橋に関与する -O- 結合又は OH 基を表し、R<sub>2</sub> は炭素数 4 以下のアルキル基を表し、m は 1 ~ 20 の整数であり、n は 1 ~ 3 の整数であり、X の少なくとも一つは架橋に関与する -O- 結合である。)

また、本発明の第 11 の発明によれば、前記金属-酸素結合は、ケイ素-酸素結合であることを特徴とする第 1 ~ 3 のいずれかの発明に記載の膜-電極接合体が提供される。

また、本発明の第 12 の発明によれば、前記 3 次元架橋構造体は、次の式 (3) で示される構造体を含むことを特徴とする第 1 ~ 3 のいずれかの発明に記載の膜-電極接合体が提供される。



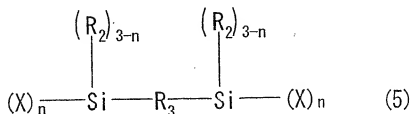
(式中、X は架橋に関与する -O- 結合又は OH 基を表し、X の少なくとも一つは架橋に関与する -O- 結合である。)

また、本発明の第 13 の発明によれば、前記 3 次元架橋構造体は、次の式 (4) で示される構造体を含むことを特徴とする第 1 ~ 3 のいずれかの発明に記載の膜-電極接合体が提供される。



(式中、Xは架橋に関与する—O—結合又はOH基を表し、 $\text{R}_2$ は炭素数20以下のアルキル基を表し、 $n$ は1～3の整数であり、Xの少なくとも一つは架橋に関与する—O—結合である。 $n$ が1又は2のとき、 $\text{R}_2$ は異なるアルキル基の混合体であっても良い。)

また、本発明の第14の発明によれば、前記3次元架橋構造体は、次の式(5)で示される構造体を含むことを特徴とする第1～3のいずれかの発明に記載の膜—電極接合体が提供される。



(式中、Xは架橋に関与する—O—基又はOH基を表し、 $\text{R}_2$ は炭素数4以下のアルキル基を表し、 $\text{R}_3$ は炭素数30以下の炭化水素を表し、 $n$ は1～3の整数であり、Xの少なくとも一つは架橋に関与する—O—結合である。)

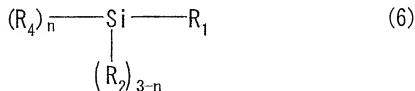
また、本発明の第15の発明によれば、前記プロトン伝導性膜は、ケイ素—酸素結合による3次元架橋構造体を含有することを特徴とする第1～3のいずれかの発明に記載の膜—電極接合体が提供される。

また、本発明の第16の発明によれば、プロトン伝導性膜の少なくとも片面に、ケイ素を含有した架橋性のモノマーを含む液状物を塗布する第一の工程、該液状物の塗布されたプロトン伝導性膜に触媒が担持され

たガス拡散電極を貼り付ける第二の工程、および該液状物を硬化させる第三の工程を含むことを特徴とする第1～2、又は4～15のいずれかにの発明に記載の膜－電極接合体の製造方法が提供される。

また、本発明の第17の発明によれば、プロトン伝導性膜の少なくとも片面に、ケイ素を含有した架橋性のモノマーと貴金属触媒を担持した炭素微粒子とを含む液状物を塗布する第一の工程、該液状物の塗布されたプロトン伝導性膜にガス拡散電極を貼り付ける第二の工程、および該液状物を硬化させる第三の工程を含むことを特徴とする第1又は3～15のいずれかの発明に記載の膜－電極接合体の製造方法が提供される。

また、本発明の第18の発明によれば、前記架橋性のモノマーは、次の式(6)で示される化合物を含むことを特徴とする第16又は17の発明に記載の膜－電極接合体の製造方法が提供される。



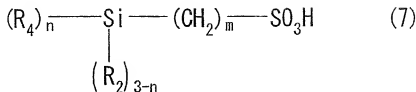
(式中、 $R_4$ は $\text{Cl}$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{OH}$ 又は $\text{OCOCH}_3$ 基のいずれかの基を表し、 $R_1$ は酸基を含む任意の有機基を表し、 $R_2$ は炭素数4以下のアルキル基を表し、 $n$ は1～3の整数である。

)

また、本発明の第19の発明によれば、式(6)中の $R_1$ は、スルホン酸基又はホスホン酸基から選ばれたいずれかの酸基を含むことを特徴とする第18の発明に記載の膜－電極接合体の製造方法が提供される。

また、本発明の第20の発明によれば、式(6)の化合物は、次の式(7)で示される化合物であることを特徴とする第19の発明に記載の

膜—電極接合体の製造方法が提供される。



(式中、 $R_4$ は $\text{Cl}$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{OH}$ 又は $\text{OCOCH}_3$ 基のいずれかの基を表し、 $R_2$ は炭素数4以下のアルキル基を表し、 $m$ は1～20の整数であり、 $n$ は1～3の整数である。)

また、本発明の第21の発明によれば、前記架橋性のモノマーは、次の式(8)で示される化合物を含むことを特徴とする第16又は17の発明に記載の膜—電極接合体の製造方法が提供される。



(式中、 $R_4$ は $\text{Cl}$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{OH}$ 又は $\text{OCOCH}_3$ 基のいずれかの基を表す。)

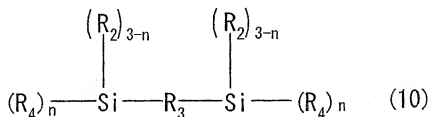
また、本発明の第22の発明によれば、前記架橋性のモノマーは、次の式(9)で示される化合物を含むことを特徴とする第16又は17の発明に記載の膜—電極接合体の製造方法が提供される。



(式中、 $R_4$ は $\text{Cl}$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{OH}$ 又は $\text{OCOCH}_3$ 基のいずれかの基を表し、 $R_2$ は炭素数20以下のアルキル基を表し、 $n$ は1～3の整数である。 $n$ が1又は2のとき、 $R_2$ は異なるア

ルキル基の混合体であっても良い。)

また、本発明の第 2 3 の発明によれば、前記架橋性のモノマーは、次の式 (10) で示される化合物を含むことを特徴とする第 1 6 又は 1 7 の発明に記載の膜-電極接合体の製造方法が提供される。



(式中、 $R_4$  は  $\text{C1}$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{OH}$  又は  $\text{OCOCH}_3$  基のいずれかの基を表し、 $R_2$  は炭素数 4 以下のアルキル基を表し、 $R_3$  は炭素数 30 以下の炭化水素を表し、 $n$  は 1 ~ 3 の整数である。)

また、本発明の第 2 4 の発明によれば、第一の工程で塗布する液状物は、無機酸を含むことを特徴とする第 1 6 又は 1 7 の発明に記載の膜-電極接合体の製造方法が提供される。

また、本発明の第 2 5 の発明によれば、前記無機酸は、ヘテロポリ酸であることを特徴とする第 2 4 の発明に記載の膜-電極接合体の製造方法が提供される。

また、本発明の第 2 6 の発明によれば、前記ヘテロポリ酸は、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、又はリンモリブデン酸から選ばれた少なくとも一種の化合物であることを特徴とする第 2 5 の発明に記載の膜-電極接合体の製造方法が提供される。

また、本発明の第 2 7 の発明によれば、前記第一の工程で塗布する液状物の固形分濃度は、5 重量%以上であることを特徴とする第 1 6 又は

17の発明に記載の膜-電極接合体の製造方法が提供される。

また、本発明の第28の発明によれば、前記第一の工程で塗布する液状物は、水を含むことを特徴とする第16又は17の発明に記載の膜-電極接合体の製造方法が提供される。

また、本発明の第29の発明によれば、前記第二の工程は、20℃以上の温度でホットプレスで行われることを特徴とする第16又は17の発明に記載の膜-電極接合体の製造方法が提供される。

また、本発明の第30の発明によれば、前記ホットプレスは、0.5 N/cm<sup>2</sup>以上の圧力で行われることを特徴とする第29の発明に記載の膜-電極接合体の製造方法が提供される。

また、本発明の第31の発明によれば、前記第三の工程は、50～300℃の温度で行われることを特徴とする第16又は17の発明に記載の膜-電極接合体の製造方法が提供される。

また、本発明の第32の発明によれば、前記第三の工程は、常温で予熱する予備硬化工程と、引き続き、20～200℃に温度を上昇させて硬化させる本硬化工程とからなることを特徴とする第16又は17の発明に記載の膜-電極接合体の製造方法が提供される。

また、本発明の第33の発明によれば、前記第三の工程は、相対湿度50%以上の加湿条件下で行われることを特徴とする第16又は17の発明に記載の膜-電極接合体の製造方法が提供される。

また、本発明の第34の発明によれば、第1～15のいずれかの発明に記載の膜-電極接合体を用いてなる固体高分子形燃料電池が提供される。



第 1 図は、本発明の貴金属触媒を担持した微粒子を含む膜-電極接合体の模式的断面図である。

第 2 図は、本発明の貴金属触媒を担持した電極を用いた膜-電極接合体の模式的断面図である。

第 3 図は、本発明の膜-電極接合体の発電性能を評価するための装置を示す配置図である。

第 4 図は、膜-電極接合体を燃料電池用単セルに挟み込んだ図である。

#### 符号の説明

- 1 接合部
- 2 3次元架橋体含有材料
- 3 炭素微粒子
- 4 貴金属触媒
- 5 電解質膜
- 6 ガス拡散電極
- 11 水素供給
- 12、14 窒素供給
- 13 酸素供給
- 15、16、17、18 サーボバルブ
- 19、20、21、22 MFC
- 23 水素バンプ
- 24 酸素バンプ
- 25 水素ストリーム
- 26 酸素ストリーム
- 27 アノード

- 28 膜-電極接合体
- 29 カソード
- 30 電子負荷装置
- 31、32 加湿トラップ
- 33、34 BPV
- 35、36 VENT
- 40 セパレータ
- 41 集電板
- 42 挟み込み用ボルト

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について、各項目毎に詳細に説明する。

## 1. 膜-電極接合体の構造

本発明の膜-電極接合体は、プロトン伝導性膜とガス拡散電極を、  
o l - g e l 反応により形成された金属-酸素からなる3次元架橋構造  
を有する材料により接合された構造体であり、その特徴とするところは  
、プロトン伝導性膜とガス拡散電極とを接合する膜-電極接合部として  
、後述する特定の架橋構造を有する構造体を用いる点にある。

本発明における膜-電極接合部とは、接合以前の膜、電極が有してい  
ない部分であり、接合することにより新たに形成される部分を指す。

膜-電極接合体の最も重要な役割は、膜-電極接合界面に存在する触  
媒の反応効率を高めることにある。前述したように、燃料電池は、燃料  
極側では水素をプロトン（水素イオン）と電子に分解し、酸素極側では  
プロトン、電子及び酸素を結合させて水を形成するが、これは触媒がこ

これらの反応を促進する。触媒は、主として白金、あるいは白金を含有する貴金属合金が用いられる。

このとき、たとえば、燃料極において、触媒は、燃料（たとえば水素ガス）と直接、接している必要がある。燃料と直接接していないと、水素をプロトンと電子に分解する作用を及ぼすことはできない。また、触媒は、電子（電気）伝導可能な材料（担持体あるいは電極）と接している必要がある。触媒表面で生じた電子は、触媒そのものを通して触媒と接している導電材料、あるいは電極へと電子を伝え、外部へと誘導される。更に、触媒は、プロトン伝導性材料とも接している必要がある。即ち、触媒表面で生じたプロトンをプロトン伝導性材料に伝え、更にプロトン伝導性膜を通じてプロトンを酸素極側に伝える。

一方、酸素極側においても、触媒は、電子伝導材料と接しており、その接する部分より外部から導入される電子（電流）を得て、更にプロトン伝導性膜あるいはそれと接合されたプロトン伝導性材料と接した部分よりプロトンを受け取り、更に酸素と直接接した部分で酸素、プロトン、電子を反応させ、水を形成する。

このように、触媒は、燃料ガスあるいは酸素ガス、プロトン伝導性材料、電子伝導材料のいずれとも接している必要があり、それぞれの界面が形成されている必要がある。このような界面は三相界面と呼ばれる。膜－電極接合体においては、単に膜と電極を接合するだけでなく、接合界面に含まれる触媒の三相界面が制御されている必要があり、極めて微妙なバランスの元で形成されているものである。

前述したように、燃料電池は、高温で作動できれば、よりエネルギー効率が高まり、触媒被毒低減、冷却効率向上による冷却装置簡易化など

、大きなメリットを享受できる。こうした高温作動可能な燃料電池を実現するためには、膜、電極、及び膜－電極接合部それぞれに耐熱性が要求される。膜、電極、及び膜－電極接合体には、燃料電池の作動温度（例えば100～150℃程度）に近い温度で変形や変質するものは使用できない。もし、変形するような材料であれば、三相界面が破壊されたり変性したりするため、燃料電池の反応効率に大きな打撃を与えてしまう。

このような変形、変質を行わない材料として、3次元架橋構造体を有する材料がある。このような架橋構造体は、いわゆる架橋反応性材料を原料として用いることにより、容易に形成することができる。

ここで、3次元架橋構造体としては、エポキシの架橋や多官能アクリル架橋などの有機架橋を用いることもできるが、これらの有機架橋結合はいずれも燃料電池の作動環境下で生じる高温、高湿、高プロトン濃度（強酸）条件下では加水分解を受けるものであって、長期にわたって安定的に構造を保持しえない可能性がある。

これに対し、本発明においては、主として金属－酸素結合による3次元架橋構造体を用いる。金属－酸素結合は有機架橋結合（主としてエステル、エーテル結合など極性結合からなる）に対して極めて安定であり、燃料電池の作動条件下においても安定的に存在する。また、この金属－酸素結合は、s o l - g e l 反応により容易に得ることができる。ここでいう s o l - g e l 反応とは、加水分解、縮合反応により金属－酸素－金属結合を形成する反応であって、代表的にはケイ素、チタン、アルミニウム、ジルコニウムのアルコキシドが加水分解、縮合により金属

一酸素－金属結合を形成する反応を指す。

本発明の膜－電極接合体は、プロトン伝導性膜と電極を接合するものである。ここで用いる電極は、特に限定されるものではない。一般に電極は、ガスを触媒に接触させる必要があるため、電極自体がガスを透過する性能を有している場合が多い。このようにガスを透過させる性能を有する電極をガス拡散電極と言い、板状のもの、布状のものなど種々のものが知られており、本発明においては耐熱性があるものであればいずれのものを用いても良い。

また、電極には、あらかじめ触媒が担持されているもの、あるいは触媒が担持されていないものが存在するが、これらのいずれを用いても良い。

膜－電極接合体の接合界面においては、触媒は必須のものであり、界面に何らかの形で触媒を配することが必要である。その際、触媒を配する場所としては、特に制限がなく、界面ならばいずれでの部分でもよいが、電極があらかじめ触媒を有していない場合は、好ましくは、膜－電極接合体の接合界面に触媒が配せられる。なお、他の代替手段としては、プロトン伝導性膜にあらかじめ触媒を担持しておいても良い。

触媒は、その表面で反応を行うため、表面積が大きいもの、即ち、触媒としてはできるだけ小粒径のものが好ましい。このような小粒径の触媒は、そのままでは取り扱いが困難であるため、何らかの担体に担持されたものが用いられる。担体は、前述のように、電子伝導性を有するものが好ましいため、代表的な担体としては炭素微粒子（カーボンブラック）が用いられる。

本発明において、触媒をあらかじめ担持していない電極を用いる場合には、接合部分に触媒を担持した炭素微粒子を界面に配する。即ち、本発明においては、接合界面に耐熱性、耐酸性、耐水性を有する3次元架橋構造により、電極と触媒を担持した炭素微粒子とを接合された構造を有する。このような構成により、耐熱性に富んだ膜-電極接合体が形成される。

一方、本発明において触媒があらかじめ担持された電極を用いる場合には、電極上の触媒とプロトン伝導性膜が適度な界面を形成するように、3次元架橋構造体で接合された構造を形成させる。このような構成により、耐熱性に富んだ膜-電極接合体が形成される。

上記構造の一例を図で説明する。図1は、触媒を担持した炭素微粒子を接合部に配した膜-電極接合体の模式的断面図であり、ガス拡散電極6とプロトン伝導性膜5の間の接合部1は、3次元架橋体含有材料2の中に貴金属触媒4が担持された炭素微粒子3が配されて三相界面を形成している。図2は、触媒があらかじめ担持された電極を用いた膜-電極接合体の模式的断面図である。貴金属触媒4がその表面に担持されたガス拡散電極6とプロトン伝導性膜5の間の接合部1は、3次元架橋体含有材料2で形成されて三相界面を形成している。

このような構成は、燃料として水素ガスのようなガス状の燃料ではなく、メタノールのような液体の燃料を直接導入する直接メタノール形燃料電池においても好適に用いることができる。即ち、架橋構造を有さない高分子電解質を用いて接合した膜-電極接合体の場合、高分子電解質

がメタノールとの親和性が高く、その結果メタノールが接合面に侵入した場合、膨潤したり溶解したりして三相界面を壊してしまう可能性があり、安定的な燃料電池の作動が保証できない。これに対し、本発明の膜－電極接合体においては、3次元架橋構造体にて接合しているため、メタノールなどの液体燃料が直接導入されても、膨潤や溶解が起こらず、安定した燃料電池の作動が可能である。

本発明の膜－電極接合体の接合部に含まれる3次元架橋構造体は、前述のように耐熱性、耐酸性を勘案して金属－酸素結合によって構成される。ここで言う金属とは、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ケイ素などを指し、これらのいずれを用いても良いが、この中でもケイ素を用いることが好ましい。

ケイ素－酸素結合の3次元架橋構造体は、いわゆるシリカの構造であり、安定性は十分に有し、かつ安価に入手することができる。アルミニウム、チタン、ジルコニウムなども安定性は十分であるが、若干高価であることと、膜－電極接合体を形成する際の架橋構造形成の反応制御が困難になる可能性がある。ここで、アルミニウム、チタン、ジルコニウムとケイ素は混在させて用いても良いが、この場合、全金属原子中ケイ素原子が50atôm%以上であることが好ましい。このような構成にすると、安価かつ接合が容易な膜－電極接合体を提供することができる。

ここで、膜－電極接合体界面に配される金属－酸素結合、あるいはケイ素－酸素結合からなる3次元架橋構造体は、前述の三相界面中に存在するものであり、プロトン伝導性材料としての性能を有するものである。

ことが好ましい。

即ち、三相界面は、前述のように、触媒がガス相、プロトン伝導相、電子伝導相の3相に適度に接している必要がある。ここで、金属-酸素結合、あるいはケイ素-酸素結合からなる3次元架橋構造体は、プロトン伝導相としての役割を担うことが好ましい。

3次元架橋構造体が有するプロトン伝導性とは、たとえばインピーダンスアナライザー等で測定可能なプロトン伝導性測定において、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上の伝導度を示すものであって、好ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上の伝導度を示すものであることが好ましい。

このようなプロトン伝導性を3次元架橋構造体に付与するためには、何らかのプロトン伝導性付与材を用いることが好ましい。たとえばケイ素-酸素結合からなる3次元架橋構造体は、未反応のシラノール基を若干量有し、このシラノール基はプロトン伝導性を有するが、このシラノール基だけでは十分なプロトン伝導性を得ることができず、更に、燃料電池作動条件下においてシラノール基が架橋反応の更進などで失われる場合も考えられ、安定した伝導度を発揮しない可能性がある。そのため、この構造体にはプロトン伝導性付与材を加えることが好ましい。

本発明で用いることができるプロトン伝導性付与材は、いわゆるプロトン酸化合物であればよく、特に限定されない。ただし、プロトン酸として適度な強さ（適度は $pK_a$ の低さ）が必要であるため、有機酸は好ましくなく、硫酸、リン酸、塩酸、スルホン酸、ホスホン酸、ヘテロポリ酸などの無機酸が用いられる。

ただし、プロトン伝導性を安定して発揮するためにはプロトン伝導性



付与材が 3 次元架橋構造体中に安定して存在することが必要である。このためにはプロトン酸が 3 次元架橋構造体中に閉じこめられるだけの大きさを有している分子であるか、3 次元架橋構造体と何らかの相互作用を有して構造体中に安定して存在できるか、あるいは 3 次元架橋構造体に直接結合していることが好ましく、本発明においてはいずれも用いることができる。

このうち、プロトン酸が 3 次元架橋構造体中に閉じこめられるだけの大きさを有している分子である例として、ポリリン酸やヘテロポリ酸などがあげられる。ところで、ポリリン酸は、リン酸の脱水縮合物であり、十分な高分子量のものであれば、3 次元架橋構造体中に安定して存在することができる。しかしながら、燃料電池作動条件下の高温、高湿では加水分解されてリン酸となる可能性があり、リン酸となった場合には分子量が十分に小さくなるため、3 次元架橋構造体から散逸してしまう可能性がある。

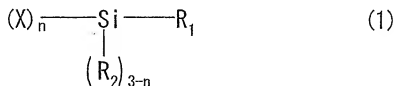
これに対し、ヘテロポリ酸は安定な化合物であり、燃料電池作動条件下であっても分解することなく安定的に存在できる。ヘテロポリ酸は分子量数千の大きな分子であり、通常、複数の金属と酸素がいわゆるケギン構造、ドーソン構造と呼ばれる閉殻構造を有しており、中心元素に応じた種々のプロトン価数を有する。酸性度は極めて高く、 $pK_a$  はマイナス領域にあり、本発明の膜-電極接合体中の 3 次元架橋構造体中に含有するプロトン伝導性付与材として好適に用いることができる。また、これらのヘテロポリ酸は、3 次元架橋構造体が有する金属-酸素結合と静電的な相互作用を行う場合もあり、3 次元架橋構造体中により安定的に存在しうするため、好ましく用いることができる。

このようなヘテロポリ酸としては、安定性を勘案するとリンタングス

テン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸が好ましく用いることができる。これらの化合物はいずれも市販されており、入手も容易である。

なお、3次元架橋体中におけるヘテロポリ酸の導入量は、特に制限されないが、プロトン伝導性を十分に発揮するためには、3次元架橋構造体に対してヘテロポリ酸が3重量%以上含んでいる必要であり、一方、上限はヘテロポリ酸が安定に存在することができれば特に限定はないが、一般的には3次元架橋構造体に対して200重量%以下である。この導入量は、作製時の導入量により決定される。

さらに、プロトン酸として、次の式(1)で示される構造体を含んでも良い。



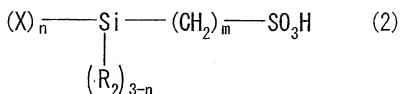
(式中、Xは架橋に関与する—O—結合又はOH基を表し、 $R_1$ は酸基を含む任意の有機基を表し、 $R_2$ は炭素数4以下のアルキル基を表し、 $n$ は1～3の整数であり、Xの少なくとも一つは架橋に関与する—O—結合である。)

この場合、上述の構造体は、3次元架橋構造体と共有結合により直接結合しており、膜—電極接合体内で安定して存在することができるため、好ましく用いることができる。

ここで、式(1)中の $R_1$ が含む酸基は、スルホン酸基、又はホスホン酸基であることが好ましい。これらの酸基は十分な酸強度を有し、プ

ロトン伝導性付与材として有効に働き、更に酸化条件においても、これ以上酸化されることなく安定的に性能を発揮することができる。

また、式(1)の構造の具体的な形態として、次の式(2)に示される構造がある。



(式中、Xは架橋に関与する—O—結合又はOH基を表し、R<sub>2</sub>は炭素数4以下のアルキル基を表し、mは1～20の整数であり、nは1～3の整数であり、Xの少なくとも一つは架橋に関与する—O—結合である。)

式(2)で示される酸基は、スルホン酸基であり、ケイ素原子とスルホン酸基の間は、メチレン鎖が用いられる。メチレン鎖は、酸に対して加水分解を受けたりする可能性はなく安定であり、また、分岐構造などを有さない場合には酸化に対しても安定であるため、ケイ素原子とスルホン酸を結合する構造として好適に用いることができる。

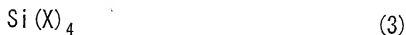
式(2)で示される化合物は、単独でも3次元架橋体を有する固体であっても良く、膜と電極を接合することが可能であるが、さらに架橋構造体物性の調整などのため、他の金属—酸素結合による3次元架橋構造体と結合させていても良い。

更に、無機酸と式(1)で示した酸とを併用しても良い。

無機酸をプロトン伝導性付与材として用いる場合、無機酸を保持するために何らかの金属—酸素結合による3次元架橋構造体が必要となる。

また、式（１）で示した化合物を用いる場合においても、物性調整などでその他の３次元架橋構造体を含んでいても良い。

ここで、３次元架橋構造体については、すでに述べたが、その中でも特に好ましく用いることのできるケイ素－酸素結合を有する３次元架橋構造体の例として、次の式（３）で示す構造体を挙げることができる。



（式中、Xは架橋に関与する－Ｏ－結合又はＯＨ基を表し、Xの少なくとも一つは架橋に関与する－Ｏ－結合である。）

式（３）の化合物は、最も単純なケイ素－酸素結合を有する構造体であって、熱、酸化、酸に対して安定であり、原料コストも低く、好ましく用いることができる。

さらに、次の式（４）で示される構造体も好適に用いることができる。

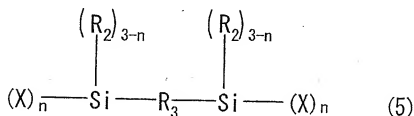


（式中、Xは架橋に関与する－Ｏ－結合又はＯＨ基を表し、R<sub>2</sub>は炭素数２０以下のアルキル基を表し、nは１～３の整数であり、Xの少なくとも一つは架橋に関与する－Ｏ－結合である。nが１又は２のとき、R<sub>2</sub>は異なるアルキル基の混合体であっても良い。）

上述の式（４）で表される構造体は、式（３）の構造体の一部をアル

キル基で置換したものであって、3次元架橋構造体に柔軟性を持たせるなど、物性の調整が可能となる。更に、アルキル基は撥水性であるため、燃料極側で導入される余剰の水、あるいは酸素極側で発生する水をはじき、効率よく系外に排出することにより、触媒表面に水が滞留することによる触媒表面へのガス導入率低下（いわゆるフラッディング）の防止に効果がある。

また更に、次の式（5）で示される構造体も好ましく用いることができる。



（式中、Xは架橋に関与する—O—基又はOH基を表し、 $R_2$ は炭素数4以下のアルキル基を表し、 $R_3$ は炭素数30以下の炭化水素を表し、 $n$ は1～3の整数であり、Xの少なくとも一つは架橋に関与する—O—結合である。）

上述の式（5）で表される構造体も、式（4）の構造体と同様、柔軟性の調整、撥水性の調整などに用いることができ、更に製造においては反応性の調節も可能であって、好適に用いることができる。

本発明の膜—電極接合体において用いられるプロトン伝導性膜は、特に限定されるものではない。例えば、容易に入手できるものとしては、Nafion（登録商標）などのスルホン化フッ素樹脂や、芳香族環を

主鎖中に有するいわゆるエンジニアリングプラスチック（代表例：ポリベンズイミダゾール）にスルホン酸やリン酸を導入したものや、酸をドーブしたシリカガラス、酸をドーブした有機無機複合膜などが挙げられる。

ただ上述したような金属-酸素結合からなる３次元架橋構造体を有する膜-電極接合体においては、一般的な電解質膜、一般的な電極を接合する場合にも好適に用いることができるが、プロトン伝導性膜中に金属-酸素結合による３次元架橋構造体、特にケイ素-酸素結合による３次元架橋構造体を有するプロトン伝導性膜において、特に好適に用いることができる。

プロトン伝導性膜にこのような３次元架橋構造体が存在する場合、膜-電極接合体が含有する３次元架橋構造体との親和性が良好であり、場合によってはプロトン伝導性膜中の３次元架橋構造体と膜-電極接合体中の３次元架橋構造体が相互作用、あるいは結合することにより、膜から電極までがつなぎ目のない一体の接合体とすることができる。また、この際、プロトン伝導性膜中の３次元架橋構造体が完全に架橋構造をとらない、いわゆる半架橋状態で膜-電極接合体を形成すると、接合体の一体化がより顕著に起こり、有利となる。

このような３次元架橋構造体を有する膜としては、たとえばNa f i o nなどの既存のプロトン伝導性膜にシリカを複合させたり、s o l - g e l 反応で膜中に３次元架橋構造体を導入したもの、あるいは、本出願人らが特願２０００－０３８７２７号、あるいは特願２００２－１３４０１５号において提案したものなどを用いることが好ましい。

## 2. 膜－電極接合体の製造方法

本発明の膜－電極接合体の製造方法は、特に限定されないが、たとえば以下のような方法で作成することができる。

### (1) 電極に触媒が担持されていない場合

電極に触媒が担持されていない場合、膜－電極接合体内に触媒を配置する必要があり、接合体形成の際、触媒を添加する工程を加える。触媒は前述のように、炭素微粒子に担持されているものが好ましく用いることができる。

そのため、本発明の膜－電極接合体の製造方法においては、プロトン伝導性膜の少なくとも片面に、ケイ素を含有した架橋性のモノマー、貴金属触媒を担持した炭素微粒子、を含む液状物を塗布する第一の工程を含む。

ここで、ケイ素を含有した架橋性のモノマーについては後で詳細に述べる。

貴金属触媒を担持した炭素微粒子は、たとえば、カーボンブラックに白金あるいは白金合金微粒子を担持したものが使用でき、たとえば田中貴金属（株）社より、種々の炭素微粒子担持触媒を入手することができる。

ケイ素を含有した架橋性のモノマーと貴金属微粒子を担持した炭素微粒子とを混合する方法は、公知の方法を用いることができ、たとえば高速攪拌機、ホモジナイザー、超音波攪拌機、遊星式攪拌機、ボールミルなどを好適に用いることができる。

また、混合時には溶媒を用いてもよく、用いることができる溶媒は、

触媒担持炭素微粒子が分散可能であり、ケイ素を含有した架橋性のモノマーを分散あるいは溶解可能なものであれば特に制限はない。一般的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、*tert*-ブタノール、エチレングリコールなどのアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのセロソルブ類、水などを用いることができる。また、これらの溶媒に公知の溶媒類を混合してもよく、更に界面活性剤などを添加しても良い。

溶媒を用いる際には、液状物中の固形分濃度、即ち、ケイ素を含有した架橋性モノマーと貴金属触媒担持炭素微粒子の合計濃度は、5重量%以上であることが好ましく、より好ましくは10~50重量%である。5重量%よりも低濃度であると、膜-電極接合体に十分な触媒量が確保できず、また、架橋性モノマー量が不足して十分な接合ができない可能性がある。

また、水をあらかじめ加えておくと、ケイ素を含有した架橋性のモノマーが適度に加水分解し、触媒担持カーボンの表面を適度に覆うため、好ましく用いられる。また、水により架橋性モノマーが適度に縮合を開始するため、粘度の上昇による攪拌時の剪断力が向上し、分散が良好になり、更に適度な粘度となるためにプロトン伝導性膜に塗布しやすくなることも期待できる。ここで、加える水の量は、特に限定されないが、加水分解性シリル化合物に対して5mol%以上であればよい。不足する水の量は、空気中の水分、あるいは後の行程で加湿することで補うことができる。加える水は、脱イオン水が好ましく、そのまま液状物に加



えてもよいし、プロトン伝導性付与剤の水和水、あるいはプロトン伝導性付与剤の溶媒の形で加えてもよい。

更に、酸、塩基を加水分解触媒として加えても良い。ここで加える酸、塩基は *sol-gel* 反応の触媒として用いるものであって、プロトン伝導性に寄与するものとは異なっているもよい。

さらに、第一の工程で調整される液状物には、あらかじめプロトン伝導性を付与するためのプロトン伝導性付与剤を含ませておくことが好ましい。プロトン伝導性付与剤については後で詳細に述べる。

第一の工程は、このようにして作製された液状物をプロトン伝導性膜に塗布する工程を含む。塗布する方法は、公知の塗布方法を用いることができ、たとえば、ロールコート法、スプレーコート法、ドクタープレート法、ディップコート法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、スピコート法、パーコート法、カーテンコート法、転写法、電着塗装法などを用いることができる。

本発明の膜-電極接合体の製造方法は、第一の工程で得た液状物の塗布されたプロトン伝導性膜にガス拡散電極を貼り付ける第二の工程を含む。

貼り付ける方法は、液状物が塗布されたプロトン伝導性膜面にガス拡散電極を接触させる方法で行うことができ、この際、圧力をかけてもよく、また、温度をかけても良い。

ここで、第二の工程に必要な接合時の温度とは、20℃以上の温度であり、上限は特にないが、膜の物性を損なわない温度が適切であり、通常300℃以下の温度で行われる。温度をかけて接合を行うと、ケイ素を含有した架橋性モノマーが架橋反応を開始するため、接合が好ましく

行われる。

この際、圧力をかけると、更に電極と膜との密着性が向上し、反応効率の高い接合面が形成できる。この場合の圧力とは、 $0.5 \text{ N/cm}^2$ 以上を指し、上限は特にないが、電極や膜が破壊されない圧力を適宜選ぶことができる。

第二の工程で用いることができるガス拡散電極は、市販のものを利用することができ、具体的にはE-TEK社、あるいは東レ（株）より入手可能である。

本発明の膜-電極接合体の製造方法は、第二の工程で作製された膜-電極接合体中に含まれるケイ素を含有した架橋性モノマーを硬化させる第三の工程を含む。

ケイ素を含有した架橋性モノマーとは、主として加水分解性シリル基を有し、第一の工程で作製した液状物中の水、あるいは雰囲気中の水を利用して加水分解及び縮合反応を行うものである。この加水分解、縮合反応は、いわゆる *s o l - g e l* 反応を用いる。また、第一の工程、第二の工程において、ある程度架橋反応を進めておいてもよい。

架橋反応をより効率的に行うためには、通常、加熱を行う。加熱は、特に行わなくても硬化反応は可能であるが、加熱した方がより硬化が速くかつ完全に起こるため、加熱を行うことが好ましい。加熱温度は、用いる架橋性モノマーの構造、含有濃度、水分量、触媒量等により異なるが、一般的には $50^\circ\text{C}$ 以上が好ましい。また、加熱の上限は、膜、電極、あるいは接合部の構造が壊れない温度であれば特に制限はないが、本発明においては $300^\circ\text{C}$ 以下が好ましく用いられる。また、加熱の際は減圧を行っても良い。

加熱の方法は、特に限定されず、オープン等熱源による加熱、遠赤外線加熱、誘導加熱など、任意の加熱方法を用いることができる。また、第二の工程でプレスを用いた場合、プレスしたまま加熱を続けて第三の工程としても良い。

また、加熱の方法として、あらかじめ室温で予備硬化工程を行ってから、更に20～200℃の温度で加熱して本硬化行程を行ってもよく、この場合には構造がより制御された膜－電極接合を実現することができる。

加熱の際に加湿しても良い。加湿することにより、架橋性モノマーが有する加水分解性シリル基の加水分解をより効率的に行うことができる、加湿する場合は、相対湿度が50%以上の加湿条件下で行うのが好ましい。加湿することにより、強固な膜－電極接合体を提供することが可能となる。

加熱の時間は、反応状況を見ながら随時決定することができ、一般的には10分から1週間であり、好ましくは30分から3日間である。

また、第三の工程の後、膜－電極接合体を硫酸などで酸処理してもよく、水洗しても良い。

## (2) 電極に触媒が担持されている場合

電極に触媒が担持されている場合、膜－電極接合体界面に触媒がすでに存在するため、特に貴金属触媒を担持した炭素微粒子などを用いる必要はない。しかしながら、反応効率を高めるため、更に貴金属触媒を担持した炭素微粒子を加えても良い。

少なくとも片面に、ケイ素を含有した架橋性のモノマーを含む液状物を塗布する第一の工程を含む。

ここで、ケイ素を含有した架橋性のモノマーについては後で詳細に述べる。

ケイ素を含有した架橋性のモノマーは、多くの場合そのまま液状であるため、本発明においてはそのまま用いても良いが、さらに溶媒を用いて適度な濃度に調整しても良い。溶媒は、上記の製造方法（１）で述べた各種溶媒を用いることができ、更に混合方法も同様のものが使用できるが、液状物に触媒担持炭素微粒子などを含まない場合には、架橋性モノマーを各種溶媒に溶解することは容易であるため、通常のスターラーや振とう機を用いて容易に溶解することができる。界面活性剤などを用いても良く、濃度、水を加えても良い。また、プロトン伝導性付与剤を含有する等の点についても上記の製造方法（１）と同様である。

第一の工程は、このようにして作製された液状物をプロトン伝導性膜に塗布する工程を含む。塗布する方法は、上記の製造方法（１）で述べた公知の各種塗布方法を用いることができる。

本発明の膜－電極接合体の製造方法は、第一の工程で得た液状物の塗布されたプロトン伝導性膜に触媒が担持されたガス拡散電極を貼り付ける第二の工程を含む。

貼り付ける方法は、液状物が塗布されたプロトン伝導性膜面にガス拡散電極の触媒担持面を接触させる方法で行うことができ、この際、圧力をかけてもよく、また、温度をかけても良い。貼り付ける方法、温度、圧力などは上記の製造方法（１）と同様である。

第二の工程で用いることができる触媒が担持されたガス拡散電極は、

市販のものを用いることができ、具体的にはE-T-E-K社より入手可能である。

本発明の膜-電極接合体の製造方法は、第二の工程で作製された膜-電極接合体中に含まれるケイ素を含有した架橋性モノマーを硬化させる第三の工程を含む。

硬化反応の温度、時間、雰囲気などは、上記の製造方法(1)で述べたものと同様でよい。

(3) 上記(1)及び(2)の場合における第一の工程の液状物中に含まれるプロトン伝導性付与剤

本発明の膜-電極接合体は、接合部に存在する触媒表面にガス流路とプロトン伝導性材料が配置され、更に触媒は、プロトン伝導体と接合していることが好ましい点についてはすでに述べた。

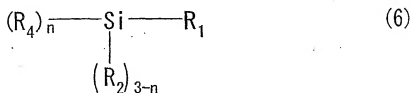
本発明の膜-電極接合体の製造方法においては、接合に用いる材料がプロトン伝導性を有することが好ましく、接合材料の原料となる第一の工程で作製される液状物中に何らかのプロトン伝導性付与剤を含んでいることが好ましい。

前述したように、本発明の膜-電極接合体の接合材料は、加水分解性シリル基の加水分解、縮合反応、即ち、いわゆる *s o l - g e l* 反応により形成される。*s o l - g e l* 反応においては、完全な縮合体とならず、一部シラノール (*S i - O H*) 基が残留し、このシラノール基は、プロトン伝導性を有しているため、そのまま用いても良いが、シラノール基は、強酸性ではなく高いプロトン伝導性を与えにくく、かつ、架橋反応が更に進行した場合にはシラノール基自体が減少する可能性がある

そのため、積極的にプロトン伝導性材料を加えることが好ましい。

プロトン伝導性材料としては、前述したように、接合材料内で安定的に存在する必要があるため、接合材料であるケイ素を含有した架橋性モノマーと何らかの相互作用、または結合を形成するものか、十分な分子量を有しているもので架橋構造体中に固定化できるものが好ましい。

このうち、架橋性モノマーと結合を形成するものとして、たとえば、次の式(6)に示した構造を有する化合物があり、好ましく用いることができる。



(式中、 $R_4$ は $\text{Cl}$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{OH}$ 又は $\text{OCOCH}_3$ 基のいずれかの基を表し、 $R_1$ は酸基を含む任意の有機基を表し、 $R_2$ は炭素数4以下のアルキル基を表し、 $n$ は1～3の整数である。)

ここで、式(6)の化合物は、加水分解性シリル基を有し、*sol-gel*反応により、3次元架橋構造体を形成することが可能である。即ち、単独で3次元架橋構造体を形成することが可能であり、そのまま接合材料として用いることができ、その他のケイ素を含有した架橋性モノマーと複合架橋させることも可能である。

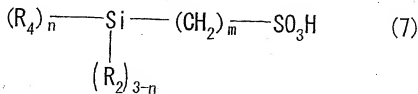
酸基を有さない架橋性モノマーと酸基を有する式(6)の化合物の配合比率は、架橋性モノマー全体のうち、式(6)の構造体が3重量%以

上であることが好ましい。3重量%以下では十分なプロトン伝導性が期待できない。

式(6)中の $R_1$ は、酸基を含むが、この酸基はスルホン酸基、ホスホン酸基であることが好ましい。

スルホン酸基、ホスホン酸基は、酸性度が十分に高く、燃料電池作動時の環境に対しても安定であり、好ましく用いることができる。

スルホン酸基を含有する式(6)の構造の例として、次の式(7)で示される化合物があり、好ましく用いることができる。



(式中、 $R_4$ は $\text{Cl}$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{OH}$ 又は $\text{OCOCH}_3$ 基のいずれかの基を表し、 $R_2$ は炭素数4以下のアルキル基を表し、 $m$ は1~20の整数であり、 $n$ は1~3の整数である。)

式(7)の構造において、ケイ素原子とスルホン酸基を結ぶ結合は、メチレン分子鎖であり、メチレン分子鎖は、分岐が無く、酸化、酸、高温高湿度に対しても安定であり、好ましく用いることができる。この化合物は、GELEST社から市販されており、また、種々の合成方法も確立されているため、入手は容易である。

また、プロトン伝導性材料として無機酸を用いても良い。

無機酸は、硫酸、リン酸などの汎用のプロトン酸を用いることができるが、前述のように3次元架橋構造体中に安定的に存在する必要がある

、3次元架橋構造体と何らかの相互作用を有していたり、無機酸の分子量が大きく3次元架橋構造体に閉じこめることが可能であることが好ましい。

相互作用は、一般的にイオンの相互作用があり、これを用いてもよく、また、分子量の大きなものとしては、いわゆるポリ酸、具体的にはポリリン酸やヘテロポリ酸が用いられる。

このうち、ポリリン酸は、加水分解の可能性があるが、ヘテロポリ酸は、非常に安定な化合物であり本発明において好ましく用いることができる。

ヘテロポリ酸は、十分な酸性を有し、しかも高温、酸化に対しても安定である。特に、酸性度の高いケギン構造、ドーソン構造を有するものは好ましく用いることができ、具体的には、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸があげられる。

これらのヘテロポリ酸は、上記式(6)で示した化合物と混合しても良いし、プロトン酸を持たない架橋性モノマーと複合しても良い。プロトン酸を持たない架橋性モノマーと混合する場合には、プロトン酸を持たない架橋性モノマーに対して、ヘテロポリ酸が3重量%以上となるように混合する。3重量%以下では十分な伝導度が期待できない。また、上限は特に制限はなく、接合材料中に安定的に存在できる量であれば良いが、一例としては架橋性モノマーに対して200重量%以下である。

これらのプロトン伝導性材料は、第一の工程で作製される液状物中に導入され、混合方法、塗布方法などは第一の工程に準じて行われる。

#### (4) ケイ素を含有する架橋性のモノマー

膜-電極接合体の接合材料として、液状物(ゾル)から固形状物(ゲ



ル)へと転換するケイ素を含有する架橋性のモノマーを用いる。架橋性のモノマー中のケイ素は、主として加水分解性シリル基を有し、水の存在下で加水分解、縮合を起こし(s o l - g e l 反応)、3次元架橋体を形成する。

プロトン酸を有し、かつ架橋性モノマーでもある式(6)の化合物を用いる場合には、別の架橋性モノマーを用いる必要は特にないが、物性調整などの意味で加えても良い。また、プロトン伝導性付与剤として無機酸(ヘテロポリ酸)を用いる場合には、架橋性モノマーは必要である。

s o l - g e l 反応でできるケイ素-酸素結合は極めて安定であり、酸化、熱に対して耐性があり本発明に好適に用いることができる。また、ケイ素以外で同様の反応が可能なチタン、アルミニウム、ジルコニウムなども用いることができる。これらケイ素以外の金属原子を有する架橋性化合物は、極めて安定的な金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体を形成するため、本発明において好適に用いることができるが、一方、比較的高価であり、反応制御が困難であるため、ケイ素原子を有する架橋性モノマーと併用することが望ましい。ここで、併用する場合には、全金属原子種中、ケイ素原子が50%以上であることが好ましい。

ケイ素以外の金属種を含む架橋性モノマーとしては、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラn-ブトキシチタン、テトラt-ブトキシチタン、又は、これらのモノアルキル、ジアルキル体、アセチルアセトン等の架橋反応速度制御基置換体を含むアルコキシチタネートやそのオリゴマー、ジルコニウムテトラn-ブトキシド、ジルコニウムテトラt-ブトキシド、ジルコニウムテトラn-プロポキシド、ジルコニウムテトラi-プロポキシド、ジルコニウムテトラエ

トキシド、ジルコニウムテトラ（２－メチルー２－ブトキシド）、ジルコニウムテトラ（２－エチルヘキシオキシド）などの加水分解性ジルコニウム化合物、アルミニウムトリｓ－ブトキシド、アルミニウムトリｎ－ブトキシド、アルミニウムトリｔ－ブトキシド、アルミニウムトリｉ－プロポキシド、アルミニウムトリフェノキシドなどの加水分解性アルミニウム化合物などがあげられる。

ケイ素含有の架橋性モノマーとしては、たとえば、式（８）で示される化合物を好適に用いることができる。



（式中、 $\text{R}_4$ は $\text{C}_1$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{OH}$ 又は $\text{OCOCH}_3$ 基のいずれかの基を表す。）

式（８）で表される化合物は、いずれも $\text{s o l - g e l}$ 反応の基本化合物であり、安価かつ大量に入手することができ、得られた架橋体は極めて安定である。

また、以下の式（９）で示される化合物も好適に用いることができる。



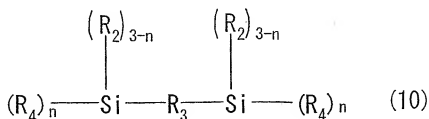
（式中、 $\text{R}_4$ は $\text{C}_1$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{OH}$ 又は $\text{OCOCH}_3$ 基のいずれかの基を表し、 $\text{R}_2$ は炭素数２０以下のアルキル基を表し、 $n$ は１～３の整数である。 $n$ が１又は２のとき、 $\text{R}_2$ は異なるア

ルキル基の混合体であっても良い。)

ここで、式(9)中の $R_2$ は、メチル基、エチル基、プロピル基などであり、種々の $R_4$ との種々の組み合わせの化合物が挙げられる。たとえば、 $R_4$ がエトキシ基の場合、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等があげられ、それぞれのメトキシ体やクロル体など種々の市販品がある。

これらのモノアルキル、ジアルキル、あるいはトリアルキル化合物を用いると、接合材料の物性が大きく変更でき、たとえば柔軟性を付与したり、あるいは撥水性を付与してフラグディングを防止したりすることができる。

更に、式(10)で示される化合物も、架橋性モノマーとして好適に用いることができる。



(式中、 $R_4$ は $Cl$ 、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ 、 $OC_6H_5$ 、 $OH$ 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基を表し、 $R_2$ は炭素数4以下のアルキル基を表し、 $R_3$ は炭素数30以下の炭化水素を表し、 $n$ は1~3の整数である

。)

ここで、式(10)中の $R_3$ は、エチレン、ブチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、デカメチレン、テトラデカメチレン、ヘキサデカメチレン、ドコサメチレンなどが挙げられ、種々の化合物が市販あるいは合成可能である。

具体的な化合物としては、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ブタン、1, 6-ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン、1, 9-ビス(トリエトキシシリル)ノナン、1, 10-ビス(トリエトキシシリル)デカン、1, 12-ビス(トリエトキシシリル)ドデカン、1, 14-ビス(トリエトキシシリル)テトラドデカン、1, 22-ビス(トリエトキシシリル)ドコサン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン等が挙げられ、いずれも対応するジエン化合物へのトリエトキシシランのヒドロシリル化反応により得ることが出来る。ヒドロシリル化反応の際、トリエトキシシランの代わりに、トリメトキシシラン、ジエトキシメチルシラン、エトキシメチルシラン等を用いることにより、異なった加水分解性シリル基を有する化合物を得ることが出来る。これらのうち、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン、1, 9-ビス(トリエトキシシリル)ノナン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼンがGELEST社より市販されている。

これらの化合物は、アルキル置換シリル化合物と同様、接合材料の物性を改善することができ、更に架橋反応も制御できるため、好ましく用いることができる。

これらの式(8)～(10)の化合物は、必要となる接合体材料に応じてそれぞれ選択して用いることができ、配合量などは特に限定されず、用いることができる。

### 3. 固体高分子形燃料電池

本発明の燃料電池は、上記の膜－電極接合体を単位セルとして組み込んだ固体高分子形燃料電池であり、直接メタノール型燃料電池が含まれる。

前記のとおり、プロトン（水素イオン）伝導膜の両側に電極を配置した、膜－電極接合体（接合体）を単位セルとして、その外側に、燃料、酸素の通路となる一対のセパレータを設置するとともに、隣り合う複数セルを相互に連結することで、所望の電力を取り出せるよう構成する。

本発明においては、耐熱性・耐薬品性が高く、高温でも安定的に機能する膜－電極接合体を用いるために、高温動作に対応しうる固体高分子形燃料電池を提供でき、さらには、直接メタノール形燃料電池を提供できる。

### 実施例および比較例

以下、本発明を実施例に基づき説明するが、本発明は、これにより限定されるものではない。なお、使用する化合物、溶媒等は、市販品をそのまま用いた。評価法及びプロトン伝導性膜の作製は、次のとおりである。

### (1) 接着状態の評価

接合後の膜を、オープンにて140℃で24時間加熱した。加熱後の評価は、目視、および折り曲げ官能試験により、電極と膜との接合状態を官能試験によって実施し、次の基準で評価した。

○：剥離等がなく接着状態が良好な膜-電極接合体。

×：電極と膜自体が剥離している状態。

### (2) 発電性能の評価

実施例または比較例の膜-電極接合体サンプルを、燃料電池用単セル(Electro-chem社製)を用いて、図4に示すようにして、この膜-電極接合体28の両側にセパレータ40及び集電板41を配置し、ボルト42によりトルク15Kg-cmで締め付けて、単セルの燃料電池を作製した。このように構成した燃料電池の発電性能を、電子負荷装置(米国スクリプナー社製「890B」)及びガス供給装置(東洋テクニカ社製「FC-GAS-1」)を用いて、図3に示す容量で評価した。アノード27とカソード29よりなる評価用セルは、100℃以上では装置内を加圧する高温セルであり、水素ガス11、酸素ガス13は、窒素ガス12、14で希釈でき、パプラー23、24および配管は、温度コントローラによって任意に変なシステムとし、セルから排出されるガスは、加湿トラップ31、32を経て放出した。セル温度を室温から160℃まで変化させ、それぞれの温度で、本発明の膜-電極接合体28を用いたセルの発電性能を評価した。評価は、セルと電子負荷装置30を接続し、徐々に抵抗をかけ、電池自体の出力(I-V特性)を測定し、最大出力、電流密度を計測した。代表値として140℃での測定値を示した。140℃においては、測定槽内を加圧状態(5気圧

）にして測定を行った。ガス流量は、水素、酸素共に、 $500\text{ ml/min}$ である。

### (3) プロトン伝導性膜の作製

1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン(GELEST社製) 7 gと3-(トリヒドロキシシリル)-1-プロパンスルホン酸(GELEST社製) 3 gを、イソプロピルアルコール15 gに溶解した。なお、GELEST社製の3-(トリヒドロキシシリル)-1-プロパンスルホン酸は約33%水溶液として市販されているが、ここではこれを減圧にて濃縮し、固形物として用いた。この溶液を、内径9 cmのポリスチレンシャーレ(山本製作所製)に流し込んだ。このシャーレを、60℃で加湿した容器内に移し、70℃で発生させた水蒸気を導入し、12時間加熱したところ、無色透明な膜が得られた。膜は、平坦であり、その平均厚みは、 $200\text{ }\mu\text{m}$ であり、プロトン伝導度は、80℃、95%RHで、 $5.0 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$ であった。

なお、以下の実施例では、プロトン伝導性膜として、全てこのサンプルを使用し、膜-電極接合体のサンプルを作製した。

#### 実施例 1

テトラエトキシシラン(信越シリコン社製) 0.5 g、リンタンゲステン酸29水和物(和光純薬社製) 0.93 g、及びイソプロパノール(和光純薬社製) 3.0 gを混合した液を作製した。この液状物を、前記方法で作製したプロトン伝導性膜の片面上にバーコート法(バーコーター#6)にて塗布した。塗布後1分以内に、面積が $5 \times 5\text{ cm}^2$ で、白金担持量が $1\text{ mg/cm}^2$ であるガス拡散電極(米国E-T-EK社

製)を貼り合わせた。この工程をもう片面にも施した。この得られた接合体をプレス機(東洋精機製作所製)にて $2.0\text{ N/cm}^2$ で室温でプレスした。この状態で2時間プレスを続け、更にそのまま温度を $160^\circ\text{C}$ まで上げ、更に3時間プレスを続けた。

得られた膜-電極接合体は、燃料電池用単セル(Electrochemical製)を用いて、膜-電極接合体の両側にセパレーター及び集電板を配置し、ボルトによりトルク $15\text{ Kg-cm}$ で締め付けて、単セルを作製した。

このようにして構成した固体高分子電解質型燃料電池の性能を、前記の評価法にそのため、実施した。評価温度は $0\sim 160^\circ\text{C}$ とし、 $100^\circ\text{C}$ 以上の場合、飽和水蒸気圧になるように加圧した。また、ガスは酸素および水素を使用し、ガス流量は水素、酸素ともに $500\text{ ml/min}$ とした。この膜-電極接合体の評価の代替値として $140^\circ\text{C}$ 飽和水蒸気下における最大出力と限界電流密度を表1に示す(以下、評価結果はすべて前記代表値を示す)。

## 実施例 2

実施例1におけるテトラエトキシシランの代わりに、メチルトリエトキシシラン(信越シリコーン社製) $0.50\text{ g}$ を用いた以外は、実施例1と同様にして膜-電極接合体を得た。

これを実施例1と同様にして評価セルを作製し、評価した。結果を表1に示す。

## 実施例 3

実施例1において、テトラエトキシシランの代わりに1,8-ビス(



トリエトキシシリル) オクタン (GELEST社製) 0.84 gを用いたこと以外は、実施例1と同様にして膜-電極接合体を得た。

これを実施例1と同様にして評価セルを作製し、評価した。結果を表1に示す。

#### 実施例 4

実施例1において、1, 8-ビス (トリエトキシシリル) オクタン (GELEST社製) 0.84 g、リンタングステン酸 (和光純薬社製) 0.71 g、イソプロパノール (和光純薬社製) 3.0 g、及び水0.8 gを混合した溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして膜-電極接合体を得た。

これを実施例1と同様にして評価セルを作製し、評価した。結果を表1に示す。

#### 実施例 5

実施例1において、テトラエトキシシランの代わりに1, 8-ビス (トリエトキシシリル) オクタン (GELEST社製) を0.84 g、リンタングステン酸29水和物の代わりにリンモリブデン酸 (和光純薬社製) を0.93 g用いたこと以外は実施例1と同様にして膜-電極接合体を得た。

これを実施例1と同様にして評価セルを作製し、評価した。結果を表1に示す。

#### 実施例 6

実施例3において、プロトン伝導性膜と電極を貼り合わせ、室温で、

2.  $0\text{ N/cm}^2$ にてプレスを2時間行った後、 $20^\circ\text{C}$  12時間加湿条件下（相対湿度80%）で粗く硬化させた後、 $60^\circ\text{C}$ 加湿条件下（相対湿度80%）で硬化させる以外は実施例3と同様にして膜-電極接合体を得た。

これを実施例1と同様にして評価セルを作製し、評価した。結果を表1に示す。

#### 実施例7

実施例5において、プロトン伝導性膜と電極を貼り合わせ、室温で、 $2.0\text{ N/cm}^2$ にてプレスを2時間行った後、 $80^\circ\text{C}$ 、95%RHの恒温恒湿槽に12時間投入する以外は、実施例5と同様にして膜-電極接合体を得た。

これを実施例1と同様にして評価セルを作製し、評価した。結果を表1に示す。

#### 実施例8

実施例3においてリンタングステン酸の代わりに、3-(トリヒドロキシシリル)-1-プロパンスルホン酸3%水溶液（GELEST社製）1.6gを用いた以外は、実施例3と同様にして膜-電極接合体を得た。

これを実施例1と同様にして評価セルを作製し、評価した。結果を表1に示す。

#### 実施例9

実施例8において、1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタンの

代わりにテトラエトキシシランを0.50g用いたこと以外は、実施例8と同様にして膜-電極接合体を得た。

これを実施例1と同様にして評価セルを作製し、評価した。結果を表1に示す。

#### 実施例10

実施例3において、1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタンとリンタングステン酸の混合物の代わりに3-(トリヒドロキシシリル)-1-プロパンスルホン酸3%水溶液(GELEST社製)5.0gを用いたこと以外は、実施例3と同様にして膜-電極接合体を得た。

これを実施例1と同様にして評価セルを作製し、評価した。結果を表1に示す。

#### 比較例1

市販のイオン交換樹脂溶液(ナフィオンパーフルオロイオン交換樹脂、アルドリッチ社製品)10gをイソプロパノール中で、激しく攪拌し、懸濁液を作製した。この懸濁液を、プロトン伝導性膜の両面に塗工し、白金担持量が $1\text{ mg/cm}^2$ であるガス拡散電極と張り合わせ、実施例1と同様の加熱工程を経ることにより、膜-電極接合体を調製した。得られた膜-電極接合体を、前記の評価方法により、その発電性能を評価した。その結果を表1に示す。

表 1

	触媒担持電極とプロトン伝導性膜の接合部の形成	膜-電極接合体の評価		
		最大出力 (mW/cm <sup>2</sup> )	限界電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	接合状態
実施例 1	テトラエチルシラン/リタナク・スチレン酸	5	0.05	○
実施例 2	メチルトリエチルシラン/リタナク・スチレン酸	5	0.05	○
実施例 3	1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタノール/リタナク・スチレン酸	10	0.07	○
実施例 4	1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタノール/リタナク・スチレン酸/水	25	0.15	○
実施例 5	1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタノール/リタナク・スチレン酸	9	0.06	○
実施例 6	1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタノール/リタナク・スチレン酸	15	0.10	○
実施例 7	1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタノール/リタナク・スチレン酸	12	0.09	○
実施例 8	1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタノール/3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンジオール/水	27	0.18	○
実施例 9	テトラエチルシラン/3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンジオール/水	30	0.20	○ <sub>1</sub>
実施例 10	3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンジオール/水	38	0.25	○
実施例 11	1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタノール/リタナク・スチレン酸/水	30	0.20	○
実施例 12	テトラエチルシラン/3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンジオール/水	35	0.23	○
実施例 13	1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタノール/3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンジオール/水	25	0.15	○
実施例 14	1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタノール/3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンジオール/水	64	0.33	○
比較例 1	市販のプロトン伝導性樹脂 (フタイクス) 使用	1* <sub>1</sub>	0.02* <sub>1</sub>	×
比較例 2	市販のプロトン伝導性樹脂 (フタイクス) 使用	5* <sub>2</sub>	0.05* <sub>2</sub>	×

\* 1 : 触媒を担持したガス拡散電極を使用

\* 2 : 触媒を有さないガス拡散電極を使用

## 実施例 11

面積が  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  で、白金担持量  $1 \text{ mg} / \text{cm}^2$  であるガス拡散電極（米国 E-T E K 社製）を、1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン  $0.84 \text{ g}$ 、イソプロピルアルコール  $3 \text{ g}$ 、リンタングステン酸  $0.71 \text{ g}$ 、水  $0.08 \text{ g}$  を混合した液の中に含浸させ、引き上げた後に、オープンにて  $60^\circ\text{C}$ 、 $12 \text{ hr}$  加湿状態で硬化させた（前処理）。前記プロトン伝導性膜の上に、1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン  $0.84 \text{ g}$ 、イソプロピルアルコール  $3 \text{ g}$ 、リンタングステン酸  $0.71 \text{ g}$ 、水  $0.08 \text{ g}$  を混合した液（固形分濃度は、約  $33.48$  重量%）を塗り、前記の前処理を実施したガス拡散電極を挟み混み、これらをプレス機（東洋精機製  $30 \text{ t}$  油圧プレス）にて  $25 \text{ kg} / \text{cm}^2$  で温度  $80^\circ\text{C}$  で  $10$  分間プレスを行ない、膜-電極接合体を得た。

これを実施例 1 と同様にして評価セルを作製し、評価した。結果は、最大出力が  $30 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、限界電流密度が  $0.2 \text{ A} / \text{cm}^2$ 、接着状態は良好であった。

## 実施例 12

白金触媒担持カーボンブラック（TEC10A30E；田中貴金属社製） $5.0 \text{ g}$ 、テトラエトキシシラン  $5.0 \text{ g}$ 、及び 3-（トリヒドロキシシリル）-1-プロパンスルホン酸  $3\%$  水溶液  $4.0 \text{ g}$  をイソプロピルアルコール  $15 \text{ g}$  にホモジナイザーを用いて均一分散した。この液状物を、プロトン伝導性膜の両面に、厚さ  $30 \mu\text{m}$  となる様にロールコーターにて塗工した。液状物が塗布された膜に、カーボンペーパー TGP-H-120（東レ（株）社製）を貼り付け、プレス機で  $5.0 \text{ N} / \text{cm}^2$  の圧力でプレスを  $2$  時間行った後、 $80^\circ\text{C}$   $95\% \text{ RH}$  の恒温恒

湿槽に12時間投入し、膜-電極接合体を得た。

これを実施例1と同様にして評価セルを作製し、評価した。結果は、最大出力が $35 \text{ (mW/cm}^2\text{)}$ 、限界電流密度が $0.23 \text{ (A/cm}^2\text{)}$ 、接着状態は良好であった。

### 実施例13

プロトン伝導性膜の両面に、比表面積 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック（バルカンXC72R、キャボット社製）5gと1,8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン（GELEST社製）7gと3-（トリヒドロキシシリル）-1-プロパンスルホン酸（GELEST社製）3gとをイソプロピルアルコール15gに均一分散した溶液を、厚さ $100 \mu\text{m}$ で塗工した。この膜を $80^\circ\text{C}$ で30分加熱して、上記したシリル化合物を高度に架橋させた。次に、この硬化物を、真空加熱装置内で減圧下に $100^\circ\text{C}$ で2時間加熱して、さらに架橋度を高める操作を行い、プロトン伝導性膜の両面に、3次元架橋硬化物を積層させることができた。

さらに、全体を塩化白金酸（和光純薬特級）のエタノール溶液（5重量%溶液）に、1時間浸漬し、次いで、水素10%、アルゴン90%の比率の混合気体中で、 $150^\circ\text{C}$ で2時間還元処理を行い、硬化物に白金を定着させた。

上記、操作を経て、得られたサンプル（膜-電極接合体）をガス拡散電極（カーボンペーパーTGP-H-120、東レ（株）社製）に挟み込み、その発電性能とプロトン伝導性を評価した。結果は、最大出力が $25 \text{ (mW/cm}^2\text{)}$ 、限界電流密度が $0.15 \text{ (A/cm}^2\text{)}$ 、接着状態は良好であった。

## 実施例 14

プロトン伝導性膜の両面に、比表面積  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  のカーボンブラック（バルカンXC72R、キャボット社製）5 gと1, 8-8ビス（トリエトキシシリル）オクタン（GELEST社製）7 gと3-（トリヒドロキシシリル）-1-プロパンスルホン酸（GELEST社製）3 gと、さらに、リンタングステン酸（和光純薬社製）10 gをイソプロピルアルコール15 gに均一分散した溶液を、厚さ  $100 \mu\text{m}$  で塗工した。この膜を  $80^\circ\text{C}$  で30分加熱して、上記したシリル化合物を高度に架橋させた。次に、この硬化物を、真空加熱装置内で減圧下に  $100^\circ\text{C}$  で加熱して、さらに架橋度を高める操作を行った。その後、この硬化物を、 $80^\circ\text{C}$  の熱水中に1時間浸漬させることにより、硬化物中から余剰のリンタングステン酸を溶出させた。その後に、さらに、 $100^\circ\text{C}$  の真空加熱装置内で1時間乾燥させることにより、プロトン伝導性膜の両面に、多孔質構造を有する3次元架橋硬化物を積層させることができた。

さらに、全体を塩化白金酸（和光純薬特級）のエタノール溶液（5重量%溶液）に、1時間浸漬し、次いで、水素10%、アルゴン90%の比率の混合気体中で、 $150^\circ\text{C}$  で2時間還元処理を行い、多孔質硬化物に白金を定着させた。

上記、操作を経て、得られたサンプル（膜-電極接合体）をガス拡散電極（カーボンペーパーTGP-H-120、東レ（株）社製）に挟み込み、その発電性能とプロトン伝導性を評価した。結果は、最大出力が  $64 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、限界電流密度が  $33 (\text{A}/\text{cm}^2)$ 、接着状態は良好であった。

## 比較例 2

白金触媒担持カーボンブラック（TEC10A30E 田中貴金属社製）5 g と市販のイオン交換樹脂溶液（ナフィオンパーフルオロイオン交換樹脂、アルドリッチ社製品）10 g をイソプロパノール中で、激しく攪拌し、懸濁液を作製した。この懸濁液を、プロトン伝導性膜の両面に塗工し、さらに80℃に加熱して溶媒のイソプロパノールを蒸発させることにより、膜－電極接合体を調製した。得られた膜－電極接合体を、前記の評価方法により、その発電性能を評価した。その結果は、最大出力が5 ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) であり、接着状態は剥離している状態であった。

実施例の結果より、本発明の膜－電極接合体を用いることにより140℃で安定的に発電が可能であることが証明された。これに対し、従来用いられているフッ素樹脂系非架橋材料により接合した膜－電極接合体では、実験時間内（3時間）で明確な低下傾向を示し、安定的に用いることができないことが明らかである。

全体的な発電出力が低い理由は、プロトン伝導性膜が厚いためであり、根本的な問題は含んでいない。

## 産業上の利用可能性

本発明において、熱的に安定な3次元架橋構造体によって膜－電極接合体を形成することにより、高温でも安定的に性能を発現する膜－電極接合体が実現できた。この膜－電極接合体と耐熱性のプロトン伝導性膜を組み合わせると、高効率の固体高分子形燃料電池が実現できる。また、高温作動が可能であると、発電効率のみならず、コジェネレーション



(熱電併給) による総合効率の向上、冷却装置の簡易化、触媒被毒の低減、触媒金属種の変更が可能になるなど、その工業的な価値は極めて高い。

## 請求の範囲

1. プロトン伝導性膜の両面にガス拡散電極を接合してなる膜－電極接合体であって、

プロトン伝導性膜とガス拡散電極を接合する膜－電極接合部は、 $\text{so}1-\text{ge}1$  反応により形成された金属－酸素結合からなる3次元架橋構造体を含有することを特徴とする膜－電極接合体。

2. 前記ガス拡散電極は、その表面上に貴金属触媒が予め担持されていることを特徴とする請求項1に記載の膜－電極接合体。

3. 前記膜－電極接合部は、3次元架橋構造体以外に、さらに、貴金属触媒を担持した炭素微粒子を含有することを特徴とする請求項1に記載の膜－電極接合体。

4. 前記3次元架橋構造体は、プロトン伝導性付与材を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の膜－電極接合体。

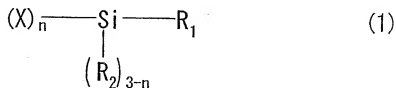
5. 前記プロトン伝導性付与材は、無機酸であることを特徴とする請求項4に記載の膜－電極接合体。

6. 前記無機酸は、ヘテロポリ酸であることを特徴とする請求項5に記載の膜－電極接合体。

7. 前記ヘテロポリ酸は、リンタングステン酸、ケイタングステン酸

、又はリンモリブデン酸から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項 6 に記載の膜－電極接合体。

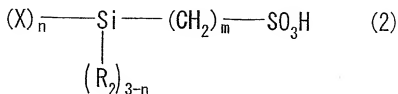
8. 前記プロトン伝導性付与材は、次の式 (1) で示される化合物を含むことを特徴とする請求項 4 に記載の膜－電極接合体。



(式中、Xは架橋に関与する－O－結合又はOH基を表し、 $R_1$ は酸基を含む任意の有機基を表し、 $R_2$ は炭素数 4 以下のアルキル基を表し、 $n$ は 1～3 の整数であり、Xの少なくとも一つは架橋に関与する－O－結合である。)

9. 式 (1) 中の  $R_1$  は、スルホン酸基又はホスホン酸基から選ばれいずれかの酸基を含むことを特徴とする請求項 8 に記載の膜－電極接合体。

10. 式 (1) の化合物は、次の式 (2) で示される構造体であることを特徴とする請求項 9 に記載の膜－電極接合体。



(式中、Xは架橋に関与する－O－結合又はOH基を表し、 $R_2$ は炭素

数4以下のアルキル基を表し、mは1～20の整数であり、nは1～3の整数であり、Xの少なくとも一つは架橋に関与する—O—結合である。）

11. 前記金属—酸素結合は、ケイ素—酸素結合であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の膜—電極接合体。

12. 前記3次元架橋構造体は、次の式(3)で示される構造体を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の膜—電極接合体。



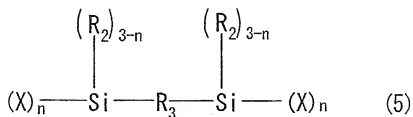
(式中、Xは架橋に関与する—O—結合又はOH基を表し、Xの少なくとも一つは架橋に関与する—O—結合である。)

13. 前記3次元架橋構造体は、次の式(4)で示される構造体を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の膜—電極接合体。



(式中、Xは架橋に関与する—O—結合又はOH基を表し、 $\text{R}_2$ は炭素数20以下のアルキル基を表し、nは1～3の整数であり、Xの少なくとも一つは架橋に関与する—O—結合である。nが1又は2のとき、 $\text{R}_2$ は異なるアルキル基の混合体であっても良い。)

14. 前記3次元架橋構造体は、次の式(5)で示される構造体を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の膜-電極接合体。



(式中、Xは架橋に関与する-O-基又はOH基を表し、R<sub>2</sub>は炭素数4以下のアルキル基を表し、R<sub>3</sub>は炭素数30以下の炭化水素を表し、nは1～3の整数であり、Xの少なくとも一つは架橋に関与する-O-結合である。)

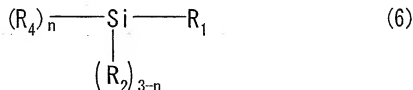
15. 前記プロトン伝導性膜は、ケイ素-酸素結合による3次元架橋構造体を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の膜-電極接合体。

16. プロトン伝導性膜の少なくとも片面に、ケイ素を含有した架橋性のモノマーを含む液状物を塗布する第一の工程、該液状物の塗布されたプロトン伝導性膜に触媒が担持されたガス拡散電極を貼り付ける第二の工程、および該液状物を硬化させる第三の工程を含むことを特徴とする請求項1～2、又は4～15のいずれかに記載の膜-電極接合体の製造方法。

17. プロトン伝導性膜の少なくとも片面に、ケイ素を含有した架橋性のモノマーと貴金属触媒を担持した炭素微粒子とを含む液状物を塗布

する第一の工程、該液状物の塗布されたプロトン伝導性膜にガス拡散電極を貼り付ける第二の工程、および該液状物を硬化させる第三の工程を含むことを特徴とする請求項 1 又は 3 ～ 15 のいずれかに記載の膜－電極接合体の製造方法。

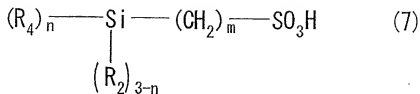
18. 前記架橋性のモノマーは、次の式 (6) で示される化合物を含むことを特徴とする請求項 16 又は 17 に記載の膜－電極接合体の製造方法。



(式中、 $R_4$ は $\text{Cl}$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{OH}$ 又は $\text{OCOCH}_3$ 基のいずれかの基を表し、 $R_1$ は酸基を含む任意の有機基を表し、 $R_2$ は炭素数 4 以下のアルキル基を表し、 $n$ は 1 ～ 3 の整数である。)

19. 式 (6) 中の  $R_1$  は、スルホン酸基又はホスホン酸基から選ばれるいずれかの酸基を含むことを特徴とする請求項 18 に記載の膜－電極接合体の製造方法。

20. 式 (6) の化合物は、次の式 (7) で示される化合物であることを特徴とする請求項 19 に記載の膜－電極接合体の製造方法。



(式中、 $R_4$ は $\text{C}_1$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{OH}$ 又は $\text{OCOCH}_3$ 基のいずれかの基を表し、 $R_2$ は炭素数4以下のアルキル基を表し、 $m$ は1～20の整数であり、 $n$ は1～3の整数である。)

21. 前記架橋性のモノマーは、次の式(8)で示される化合物を含むことを特徴とする請求項16又は17に記載の膜—電極接合体の製造方法。



(式中、 $R_4$ は $\text{C}_1$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{OH}$ 又は $\text{OCOCH}_3$ 基のいずれかの基を表す。)

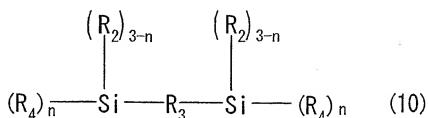
22. 前記架橋性のモノマーは、次の式(9)で示される化合物を含むことを特徴とする請求項16又は17に記載の膜—電極接合体の製造方法。



(式中、 $R_4$ は $\text{C}_1$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{OH}$ 又は $\text{OCOCH}_3$ 基のいずれかの基を表し、 $R_2$ は炭素数20以下のアルキル基を表し、 $n$ は1～3の整数である。 $n$ が1又は2のとき、 $R_2$ は異なるア

ルキル基の混合体であっても良い。)

23. 前記架橋性のモノマーは、次の式(10)で示される化合物を含むことを特徴とする請求項16又は17に記載の膜-電極接合体の製造方法。



(式中、 $R_4$ は $Cl$ 、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ 、 $OC_6H_5$ 、 $OH$ 又は $OCOCH_3$ 基のいずれかの基を表し、 $R_2$ は炭素数4以下のアルキル基を表し、 $R_3$ は炭素数30以下の炭化水素を表し、 $n$ は1~3の整数である。)

24. 第一の工程で塗布する液状物は、無機酸を含むことを特徴とする請求項16又は17に記載の膜-電極接合体の製造方法。

25. 前記無機酸は、ヘテロポリ酸であることを特徴とする請求項24に記載の膜-電極接合体の製造方法。

26. 前記ヘテロポリ酸は、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、又はリンモリブデン酸から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項25に記載の膜-電極接合体の製造方法。



27. 前記第一の工程で塗布する液状物の固形分濃度は、5重量%以上であることを特徴とする請求項16又は17に記載の膜－電極接合体の製造方法。

28. 前記第一の工程で塗布する液状物は、水を含むことを特徴とする請求項16又は17に記載の膜－電極接合体の製造方法。

29. 前記第二の工程は、20℃以上の温度でホットプレスで行われることを特徴とする請求項16又は17に記載の膜－電極接合体の製造方法。

30. 前記ホットプレスは、0.5N/cm<sup>2</sup>以上の圧力で行われることを特徴とする請求項29に記載の膜－電極接合体の製造方法。

31. 前記第三の工程は、50～300℃の温度で行われることを特徴とする請求項16又は17に記載の膜－電極接合体の製造方法。

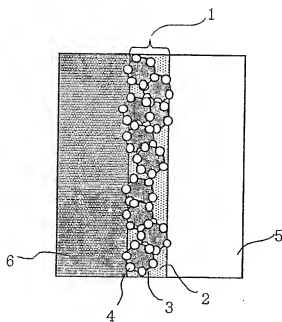
32. 前記第三の工程は、常温で予熱する予備硬化工程と、引き続き、20～200℃に温度を上昇させて硬化させる本硬化工程とからなることを特徴とする請求項16又は17に記載の膜－電極接合体の製造方法。

33. 前記第三の工程は、相対湿度50%以上の加湿条件下で行われることを特徴とする請求項16又は17に記載の膜－電極接合体の製造方法。

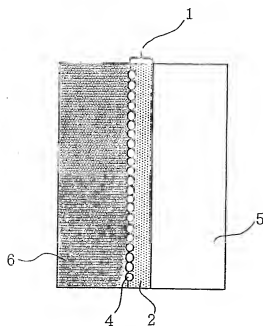
34. 請求項1～15のいずれかに記載の膜－電極接合体を用いてなる固体高分子形燃料電池。

1 / 3

第 1 図

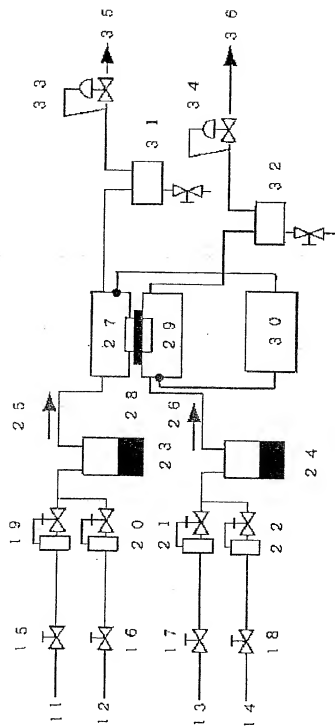


第 2 図



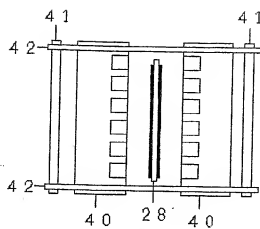
2 / 3

第 3 図



3 / 3

第 4 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-76734 A (Mitsubishi Electric Corp.), 23 March, 2001 (23.03.01), Claims; Par. Nos. [0029] to [0032] (Family: none)	1
X	JP 2001-35509 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 09 February, 2001 (09.02.01), Claims; Par. Nos. [0032] to [0047] (Family: none)	1
X	JP 10-204172 A (Daiso Co., Ltd.), 04 August, 1998 (04.08.98), Claims; Par. Nos. [0036] to [0041] (Family: none)	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
02 December, 2002 (02.12.02)

Date of mailing of the international search report  
17 December, 2002 (17.12.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09144

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

There must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention, as will be mentioned on the (extra sheet). However, the inventions of the claims of the international application are grouped into the invention of claim 1, the invention of claim 2, the invention of claim 3, the inventions of claims 4-10, the invention of claim 11, the invention of claim 12, the invention of claim 13, the invention of claim 14, the invention of claim 15, the inventions of claims 16-33, the inventions of claims 17-33, and the invention of claim 34. (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐

No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

Namely, the number of inventions is 12.

There must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention. However, the inventions of claims 1-34 are linked only in the technical feature "membrane-electrode assembly" defined in claim 1.

However, this technical feature cannot be a special technical feature since it is disclosed in prior art documents such as JP 2001-76734 A (Mitsubishi Electric Corp.), 23.03.01, JP 2001-35509 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 09.02.01, and JP 10-204172 A (Daiso Co., Ltd.), 04.08.98.

Therefore, there is no special technical features so linking the inventions of claims 1-34 as to form a single general inventive concept. Consequently, it appears that the inventions of claims 1-34 do not satisfy the requirement of unity of invention.

Next, the number of inventions claims in the international application so linked as to form a single general inventive concept, i.e., the number of inventions will be examined.

The international application includes claim 1 and the claims referring to claim 1, i.e., claim 2, claim 3, claim 4, claim 11, claim 12, claim 13, claim 14, claim 15, claim 16, claim 17, and claim 34. Claim 4 refers to claims 2 and 3. Claim 5 refers to claim 4. Claim 6 refers to claim 5. Claim 7 refers to claim 6. Claim 8 refers to claim 4. Claim 9 refers to claim 8. Claim 10 refers to claim 9. Claims 11, 12, 13, 14, 15 all refer to claims 2 and 3. Claim 16 refers to claims 2, 4-15. Claim 17 refers to claims 3-15. Claims 18, 21, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 31, 32, 33 all refer to claims 16, 17. Claim 19 refers to claim 18. Claim 20 refers to claim 19. Claim 25 refers to claim 24. Claim 26 refers to claim 25. Claim 30 refers to claim 29. Claim 34 refers to claims 2-15.

Claim 1 and the claims referring to claim 1, i.e., claim 2, claim 3, claim 4, claim 11, claim 12, claim 13, claim 14, claim 15, claim 16, claim 17, and claim 34 are linked only in the technical feature of claim 1. However, as mentioned before, this technical feature cannot be a special technical feature since it is disclosed in prior art documents such as JP 2001-76734 A (Mitsubishi Electric Corp.), 23.03.01, JP 2001-35509 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 09.02.01, and JP 10-204172 A (Daiso Co., Ltd.), 04.08.98. Therefore the invention of claim 1 and the inventions of the claims referring to claim 1, i.e., claim 2, claim 3, claim 4, claim 11, claim 12, claim 13, claim 14, claim 15, claim 16, claim 17, and claim 34 are different from one another.

No other technical features linking inventions are found out.

Therefore, the inventions of the claims of the international application are grouped into the invention of claim 1, the invention of claim 2, the invention of claim 3, the inventions of claims 4-10, the invention of claim 11, the invention of claim 12, the invention of claim 13, the invention of claim 14, the invention of claim 15, the inventions of claims 16-33, the inventions of claims 17-33, the invention of claim 34. Namely, the number of inventions is 12.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2001-76734 A (三菱電機株式会社) 2001. 03. 23 【特許請求の範囲】，【0029】-【0032】 (ファミリーなし)	1
X	J P 2001-35509 A (工業技術院長) 2001. 02. 09 【特許請求の範囲】，【0032】-【0047】 (ファミリーなし)	1
X	J P 10-204172 A (ダイソー株式会社) 1998. 08. 04 【特許請求の範囲】，【0036】-【0041】 (ファミリーなし)	1

☐ C欄の読きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.12.02

国際調査報告の発送日

17.12.02

国際調査機関の名称及び代表先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴



4X 2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3475

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

(特別ページ)に記載したように、請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、この国際出願の請求の範囲には、1、2、3、4-10、11、12、13、14、15、16-33、17-33、34に区分される12個の発明が記載されていると認める。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
請求の範囲1

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲1-34に記載されている一群の発明は、請求項1に記載されている「膜-電極接合体」という事項のみ連関していると認める。

しかしながら、この事項は、先行技術文献、例えば、JP 2001-76734 A (三菱電機株式会社), 23. 03. 01やJP 2001-35509 A (工業技術院長), 09. 02. 01やJP 10-204172 A (ダイソー株式会社), 04. 08. 98等に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲1-34に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存在しないこととなる。そのため、請求の範囲1-34に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の群の数、すなわち、発明の数につき検討する。

この国際出願の請求の範囲には、一応、請求の範囲1とそれを引用する2と3と4と11と12と13と14と15と16と17と34が記載され、さらに、請求の範囲4は請求の範囲2と3を引用して記載され、請求の範囲5は請求の範囲4を引用して記載され、請求の範囲6は請求の範囲5を引用して記載され、請求の範囲7は請求の範囲6を引用して記載され、請求の範囲8は請求の範囲4を引用して記載され、請求の範囲9は請求の範囲8を引用して記載され、請求の範囲10は請求の範囲9を引用して記載され、請求の範囲11と12と13と14と15はすべて請求の範囲2と3を引用して記載され、請求の範囲16は請求の範囲2と4-15を引用して記載され、請求の範囲17は請求の範囲3-15を引用して記載され、請求の範囲18と21と22と23と24と27と28と29と31と32と33はすべて請求の範囲16と17を引用して記載され、請求の範囲19は請求の範囲18を引用して記載され、請求の範囲20は請求の範囲19を引用して記載され、請求の範囲25は請求の範囲24を引用して記載され、請求の範囲26は請求の範囲25を引用して記載され、請求の範囲30は請求の範囲29を引用して記載され、請求の範囲34は請求の範囲2-15を引用して記載されていると認める。

請求の範囲1とそれを引用する2と3と4と11と12と13と14と15と16と17と34は、請求の範囲1に記載されている事項でのみ連関しているものの、上述の如く、この事項は、先行技術文献、例えば、JP 2001-76734 A (三菱電機株式会社), 23. 03. 01やJP 2001-35509 A (工業技術院長), 09. 02. 01やJP 10-204172 A (ダイソー株式会社), 04. 08. 98等に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ず、請求の範囲1とそれを引用する2と3と4と11と12と13と14と15と16と17と34は、互いにすべて、別発明であると認める。

また、他に、複数の発明を連関させている事項は見いだし得ない。

よって、この国際出願の請求の範囲には、1、2、3、4-10、11、12、13、14、15、16-33、17-33、34に区分される12個の発明が記載されていると認めざるを得ない。